



UNIVERSIDADE DO VALE DO TAQUARI
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

**SUBSTITUIÇÃO DO GÁS HCFC – 141b POR ÁGUA NA EXPANSÃO
DE ESPUMA RÍGIDA DE POLIURETANO EM UMA INDÚSTRIA DE
REFRIGERAÇÃO**

Caroline Lenz

Lajeado, novembro de 2018

Caroline Lenz

SUBSTITUIÇÃO DO GÁS HCFC – 141b POR ÁGUA NA EXPANSÃO DE ESPUMA RÍGIDA DE POLIURETANO EM UMA INDÚSTRIA DE REFRIGERAÇÃO

Monografia apresentada na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, do Curso de Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Vale do Taquari - Univates, como parte da exigência para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof.Dr. André Luís Catto

Lajeado, novembro de 2018

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer primeiramente a Deus, por ter me dado saúde e força para superar todas as dificuldades encontradas ao decorrer desta caminhada.

Agradecer ao meu orientador André Luis Catto, pelo suporte, auxílio, correções, críticas, sugestões, conselhos e toda dedicação ao longo de todo este trabalho.

Agradeço aos professores da Universidade do Vale do Taquari que participaram de alguma forma da minha graduação. Levarei por toda minha vida o conhecimento compartilhado e a dedicação de vocês.

Agradeço a empresa onde atuo e realizei este trabalho, muito importante para meu desenvolvimento acadêmico e profissional.

Aos meus pais, João e Rosane, minha infinita gratidão por sempre terem me apoiado e me darem suporte. Ao meu irmão Eduardo e sua esposa Priscilla, por terem acreditado em mim e me ajudado nesta etapa importante da minha vida.

A todos os amigos, colegas e pessoas que de alguma forma ou de outra fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

RESUMO

Os poliuretanos (PU) são materiais extremamente versáteis e se adaptam a diferentes processos e mercados, permitindo que se obtenham espumas para as mais variadas exigências. A produção de um PU é realizada através da mistura de um poliol com um isocianato e outros agentes de cura, catalisadores, surfactantes e agentes de expansão. A escolha do poliol define o tipo da espuma desejada e se a estrutura será de uma espuma rígida ou flexível. As espumas rígidas de PU são muito utilizadas como isolante térmico na área de refrigeração, porém, estas espumas possuem como agente expensor o gás HCFC 141b, que por definição dos Protocolos de Montreal e Kyoto, precisa ser substituído devido aos danos que causa ao meio ambiente, possuindo uma contribuição muito significativa ao aquecimento global. Diante disso, este trabalho tem como objetivo avaliar a substituição do HCFC 141 b por água na expansão de poliuretano em uma indústria de equipamentos para refrigeração, avaliando-se as principais propriedades exigidas para os produtos, como densidade, fator k, compressão e adesão nas chapas metálicas, a fim de implantar esta alteração no processo produtivo. Os resultados de densidade se demonstraram satisfatórios e ficaram de acordo com o esperado, porém em pontos com menor aquecimento, obtiveram-se valores mais elevados. Em relação a condutividade térmica, teve-se uma perda de isolamento de calor para o agente expensor HCFC 141b, mas este fato já era conhecido. Os valores obtidos ficaram nas faixas aceitáveis da tecnologia base água. Em termos de compressão, os testes demonstraram que, nas amostras onde a densidade foi superior, a resistência a compressão aumentou. Os ensaios de adesão comprovaram que a temperatura é um fator muito importante para uma boa adesão do PU ao substrato. Com isso, observou-se que a tecnologia base água pode ser implantada, porém para melhorar as características baixa condutividade térmica, densidade, compressão e adesão é preciso um trabalho de aquecimento uniforme dos moldes utilizados, através da instalação de mais resistências elétricas, para tornar o aquecimento mais uniforme, onde todos os pontos da peça possam ser atingidos.

Palavras-chave: Poliuretanos, espumas rígidas, agente expensor, HCFC 141 b, aquecimento global.

ABSTRACT

Polyurethanes (PU) are extremely versatile materials and adapt to different processes and markets, allowing foams to be obtained for the most varied requirements. The production of a PU is accomplished by mixing a polyol with an isocyanate and other curing agents, catalysts, surfactants and blowing agents. The choice of the polyol defines the type of foam desired and whether the structure will be a rigid or flexible foam. Rigid PU foams are widely used as thermal insulation in the refrigeration area. However, these foams have HCFC 141b as the blowing agent, which by definition of the Montreal and Kyoto Protocols needs to be replaced due to damage to the environment, with a very significant contribution to global warming. The objective of this work is to evaluate the substitution of HCFC 141 b by water in the expansion of polyurethane in a refrigeration equipment industry, evaluating the main final properties required for the products, such as density, k-factor, compression and adhesion in metal plates, in order to implement this change in the production process. The results of density were satisfactory and were in agreement with the expected, but in points with less heating, higher values were obtained. Regarding the thermal conductivity, there was a loss of heat insulation for the HCFC 141b blowing agent, but this fact was already known. The values obtained were in the acceptable ranges of the water based technology. In terms of compression, the tests demonstrated that, in the samples where the density was higher, the compressive strength increased. The adhesion tests proved that the temperature is a very important factor for a good adhesion of PU to the substrate. With this, it was realized that the water-based technology can be implanted, but to improve the characteristics low thermal conductivity, density, compression and adhesion, it is necessary to work uniform heating of the molds used, through the installation of more electrical resistances, to make the most even heating, where all points of the piece can be reached.

Key words: Polyurethanes, rigid foams, HCFC 141 b, blowing agent, global warming.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1- Reação de formação do poliuretano | 16 |
| Figura 2 - Reação paralela envolvendo isocianato e água..... | 16 |
| Figura 3 –Micrografias de células de espuma flexível (a) e fechadas (b)..... | 23 |
| Figura 4 - Perfil de expansão do poliuretano rígido..... | 25 |
| Figura 5–Relação do Fator k em função da densidade..... | 25 |
| Figura 6- Figura esquemática do teste de adesão | 26 |
| Figura 7 – Perfil da camada de ozônio..... | 27 |
| Figura 8- Metodologia aplicada na avaliação da substituição do gás HCFC 141b pelo sistema base água | 32 |
| Figura 9 - Imagem de um gabinete Visa 410L..... | 33 |
| Figura 10 - Molde aquecimento dos gabinetes de Visa 410L..... | 34 |
| Figura 11- Amostras cortadas para serem enviadas ao laboratório para os testes... | 36 |
| Figura 12- Resultados de densidade dos gabinetes no Teste 1..... | 39 |
| Figura 13- Resultados de densidade dos gabinetes para o Teste 2 | 41 |
| Figura 14- Valores médios obtidos da condutividade térmica no Teste 1 | 43 |
| Figura 15- Valores médios de condutividade térmica obtidos no teste 2 | 43 |
| Figura 16- Relação da condutividade térmica com a densidade..... | 44 |
| Figura 17- Valores médios de compressão experimentais do Teste 1 | 45 |
| Figura 18 - Valores médios obtidos de compressão para o Teste 2 | 46 |
| Figura 19- Influência da temperatura ambiente na adesão do PU ao substrato..... | 48 |
| Figura 20–Influência do aquecimento dos moldes na adesão do PU em amostras de gabinete usando o expansor base água | 49 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 – Condutividade térmica de diferentes agentes de expansão para isolamento térmico | 19 |
| Tabela 2 – Propriedades térmicas de alguns materiais isolantes..... | 23 |
| Tabela 3 - Condições de operação do primeiro teste realizado (Teste 1) | 34 |
| Tabela 4 – Condições de operação do Teste 2..... | 35 |
| Tabela 5- Resultados da análise de densidade obtidos no Teste 1 | 39 |
| Tabela 6 – Densidades obtidas nas amostras dos gabinetes para o Teste 2 | 40 |
| Tabela 7- Condutividade térmica obtidos no Teste 1 | 42 |
| Tabela 8- Valores médios de condutividade térmica obtidos no Teste 2 | 42 |
| Tabela 9- Valores médios de compressão obtidos experimentalmente no Teste 1 .. | 45 |
| Tabela 10- Valores médios obtidos experimentalmente no Teste 2..... | 46 |
| Tabela 11–Resultados médios de adesão do Teste 1 | 47 |
| Tabela 12 – Resultados de adesão obtidas no Teste 2 | 48 |
| Tabela 13- Pontos de adesão analisados no Gabinete 3..... | 49 |

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

°C – Graus Celcius

CFC - Clorofluorcarbonetos

CO₂ – Dióxido de Carbono

GEEs- gases do efeito estufa

GWP – Potencial de aquecimento global

HCFC 141 b – Hidrofluorcarboneto 141 b

HFCs – Hidrofluorcarbonos

HFO - hidrofluorolefina

kg - quilograma

kg/m³- quilograma por metro cúbico

km – quilômetro

kPa - quilopascal

O₂ – Oxigênio

O₃– Ozônio

ODP – Potencial de Destruição do Ozônio

mm/min- milímetro por minuto

N₂- Nitrogênio

PMDI – Difenilmetano Diisocianato Polimérico

PNUD – Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento

PU – Poliuretano

UVA – Radiação Ultravioleta A

UVB – Radiação Ultravioleta B

UVC – Radiação Ultravioleta C

W/m.K – watt por metro por Kelvin

SUMÁRIO

| | |
|---------------------------------------------------------------|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 11 |
| 1.1 Objetivos | 12 |
| 1.1.1 Objetivo geral..... | 12 |
| 1.1.2 Objetivos específicos | 12 |
| 1.2 Justificativa | 13 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 14 |
| 2.1 Polímeros..... | 14 |
| 2.2 Poliuretanos..... | 15 |
| 2.3 Poliál | 17 |
| 2.4 Isocianatos | 18 |
| 2.5 Agentes de expansão | 18 |
| 2.6 Surfactantes | 20 |
| 2.7 Catalisadores | 20 |
| 2.8 Retardantes de chama..... | 21 |
| 2.9 Espumas rígidas de poliuretano | 22 |
| 2.10 Etapas de formação da espuma rígida de poliuretano | 24 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.11 Propriedades relevantes da espuma rígida de poliuretano | 25 |
| 2.12 O poliuretano e o meio ambiente | 27 |
| 2.13 Tecnologias disponíveis no mercado para substituir o uso do HCFC 141b..... | 28 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS | 30 |
| 3.1 Metodologia | 30 |
| 3.2 Ensaio de caracterização | 35 |
| 3.2.1 Densidade aparente | 36 |
| 3.2.2 Teste de compressão | 36 |
| 3.2.3 Condutividade térmica..... | 37 |
| 3.2.4 Adesão | 37 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 38 |
| 4.1 Testes de densidade..... | 38 |
| 4.2 Condutividade térmica (fator k) | 41 |
| 4.3 Compressão – tensão a 10%..... | 44 |
| 4.4 Adesão..... | 47 |
| 5. CONCLUSÃO | 50 |
| 6. REFERÊNCIAS | 52 |

1. INTRODUÇÃO

Os poliuretanos (PU) são materiais muito versáteis, que podem ser utilizados em diferentes setores da ciência e da tecnologia. Suas aplicações são diversas, sendo que na forma de espuma rígida, são amplamente empregados no isolamento térmico de freezers, geladeira e indústrias de refrigeração em geral (BECKER, 2012; BOLSONI, 2008; VILLAR, 2001).

O PU é produzido através de uma reação entre um poliol e um isocianato, juntamente com outros agentes, como os surfactantes, catalisadores, retardantes de chama e agentes de expansão. Os surfactantes promovem a emulsão dos componentes não compatíveis dentro da formulação. Os catalisadores controlam a cinética da reação, auxiliam na fluidez e estrutura do produto, além de conferir algumas propriedades ao material. Os retardantes de chama retardam a ignição do fogo e retardam a queima e a propagação da fumaça. Por fim, os agentes expansores dão origem à estrutura da espuma, reduzem a densidade do PU, além de melhorar a propriedade de baixa condutividade térmica (ARANTES; OLIVEIRA, 2015; BOLSONI, 2008; CASSENS, 2018; SOARES, 2012, VILLAR, 2001).

Entre todos os gases que podem ser utilizados como agentes de expansão, o mais utilizado e que mais atende os requisitos necessários para a formação de uma boa espuma é o gás HCFC 141b, composto por hidrofluorcarbonos, porém, traz juntamente com seus benefícios, a característica de ser altamente prejudicial ao meio ambiente, afetando significativamente no aquecimento global (MUNDO PU, 2015).

Durante anos, estudos comprovaram a relação não somente do HCFC 141 b, mas de outros agentes expansores que possuem gases tóxicos em sua formulação, e diante disso, todos os países que fazem o uso destes gases na expansão do PU tomaram como compromisso banir a sua utilização, através da assinatura dos Protocolos de Montreal e de Kyoto. Diante disso, cada país estipulou seu prazo e as empresas fabricantes juntamente com seus clientes estão desenvolvendo formulações com alternativas menos agressivas ao meio ambiente. Existem algumas opções para este problema, mas a mais estudada pelos fabricantes e clientes é a utilização do dióxido de carbono (CO₂), gerado pelo sistema base água como agente de expansão (MUNDO PU, 2015).

Diante desta problemática, este trabalho tem como intuito avaliar a substituição do agente de expansão HCFC 141 b por um sistema base água em uma empresa de refrigeração, situada no Vale do Rio Pardo, RS, a fim de implantar esta alteração e adequar os processos de acordo com o comportamento do produto e às exigências de qualidade e ambientais.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho consiste na substituição do gás HCFC 141b pelo sistema base água como agente expensor na produção de espuma rígida de poliuretano em uma indústria de refrigeração do Vale do Rio Pardo, RS, visando com isso a eliminação dos gases que são prejudiciais ao meio ambiente e ao efeito estufa.

1.1.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho consistem em obter espuma de poliuretano rígido utilizando o sistema base água como agente de expansão e através disso avaliar as propriedades como densidade, compressão, condutividade térmica e adesão.

1.2 Justificativa

O presente trabalho justifica-se e torna-se importante pela crescente exigência relacionada às questões ambientais nas empresas, contribuindo para o desenvolvimento de sistemas menos agressivos para o meio ambiente, como neste caso dos sistemas base água utilizados na expansão de espumas de poliuretano.

Atualmente, a expansão das espumas de poliuretano é realizada com agentes que contém, em sua composição, gases como o HCFC 141 b, que são altamente prejudiciais ao aquecimento global, mas que pelo decreto dos Protocolos de Montreal e Kyoto, precisam ser banidos devido ao seu alto potencial poluidor.

Desta forma, torna-se necessário estudar técnicas que possam contribuir para esta questão tão importante, a fim de contribuir também para uma produção mais limpa, reduzindo assim a poluição ambiental e a velocidade do aquecimento global e degradação da camada de ozônio.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polímeros

O homem possui capacidades que estão diretamente ligadas com a evolução da humanidade, e através disso, são criadas diversas alternativas para melhorar a vida das pessoas. Podem-se observar avanços tecnológicos e científicos em diferentes segmentos, como alimentação, saúde, transporte, entre outras distintas áreas, e isso tudo é possível principalmente por terem disponíveis muito materiais que podem ir de uma ideia para a realidade. Grandes mudanças no setor tecnológico se devem ao fato do surgimento dos polímeros como materiais alternativos, que revolucionaram uma gama de setores da indústria (NUNES E LOPES, 2014).

O surgimento dos polímeros foi na segunda metade do século 19, quando o químico de origem alemã J. Berzelius, no ano de 1832, tentou criar nomes que diferenciasssem moléculas orgânicas com os mesmos elementos químicos, porém não com as mesmas propriedades químicas necessariamente. As primeiras industrializações de polímeros eram apenas através da modificação de materiais naturais, como a vulcanização da borracha natural e o uso da celulose. Somente mais tarde, por volta do ano de 1907, que aconteceu a primeira comercialização de um polímero sintético, a resina Bakelite, feita através da síntese de fenol-formaldeído (HAGE, 1998, NUNES E LOPES, 2014).

Os polímeros são macromoléculas de alta massa molecular, que se constituem pelas repetições de longas cadeias. Estes materiais podem ser tanto de

origem natural quanto sintética, e podem ser orgânicos ou inorgânicos, sendo que os mais utilizados comercialmente e também mais estudados são os polímeros orgânicos (AKCELRUD, 2007; TOLENTINO, 2015).

Polímeros naturais são encontrados na natureza, como a celulose, lignina e o amido. Já os sintéticos são obtidos em laboratório, por meio de uma reação de polimerização, podendo-se citar o polipropileno, polietileno, poliuretano, poliestireno, entre outros (NUNES E LOPES, 2014).

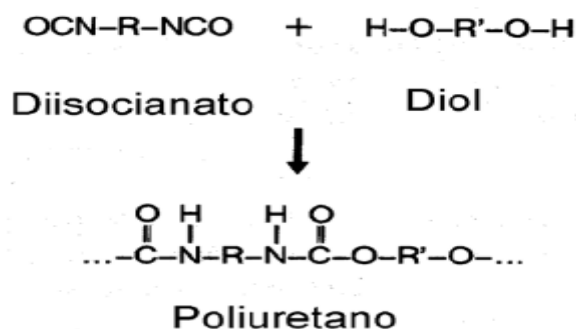
2.2 Poliuretanos

Os poliuretanos surgiram em 1937, quando Otto Bayer, na Alemanha, descobriu os materiais em resposta a um trabalho com poliamidas e nylons. Porém, a produção em escala industrial aconteceu somente três anos mais tarde, em 1940, entretanto o crescimento do mercado de PUs sofreu um grande impacto devido à Segunda Guerra Mundial e só voltou a crescer entre os anos de 1952 e 1954, quando Bayer desenvolveu alguns sistemas diferentes de poliuretanos (OLIVEIRA, 2008, VILLAR, 2001).

Os poliuretanos são polímeros muito versáteis, pelo fato de possuírem fácil adaptação de processo e também da composição, o que permite obter materiais das mais variadas exigências. Um poliuretano pode ser composto pelos mais distintos grupamentos, como compostos aromáticos, cíclicos, ésteres, amidas, entre outros, e, além disso, podem-se obter diferentes características químicas e físicas através da adição de compostos químicos, que atuam nas mais diversas funções, como catalisadores, agentes de expansão e aditivos (SOARES, 2012).

A produção do poliuretano é realizada através da reação de um Isocianato e um polioliol, normalmente um diisocianato e um diol, conforme mostrado na Figura 1, juntamente com outros reagentes de cura, catalisadores, agentes de expansão, surfactantes, cargas, retardantes de chama, corantes, desmoldantes e agente antienvelhecimento. São centenas de aplicações disponíveis que atendem os mais diversos segmentos de mercado, seja na forma de espuma flexível ou rígida, como na aplicação em revestimentos, selantes, adesivos, entre outros (VILLAR, 2001).

Figura 1- Reação de formação do poliuretano

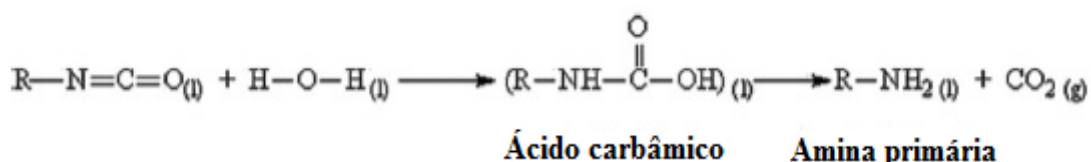


Fonte: Aires (2006).

Ao longo da reação, uma corrente simples é formada entre o hidrogênio do polioli e o nitrogênio do isocianato e outra corrente dupla entre o oxigênio do polioli e o carbono do isocianato. A quantidade dos dois reagentes determina o tempo da reação e também as propriedades finais do poliuretano. Ambos os materiais se apresentam na forma líquida, o que facilita a dosagem na proporção adequada e também a mistura entre polioli e isocianato para reagirem e formarem o uretano. Assim que são misturados, os componentes que constituem o poliuretano reagem prontamente, aumentando continuamente a viscosidade do material, até que ocorra a formação do gel (OLIVEIRA, 2010; RODRIGUES, 2008; STRONG, 2008).

Além da reação normal entre polioli e isocianato, ainda podem ocorrer reações secundárias durante a formação do PU, entre o isocianato e água, por exemplo, tendo como produto formado o ácido carbâmico, representada na Figura 2, que se decompõe e forma uma amina primária e dióxido de carbono (CO₂), sendo ainda capaz de provocar a expansão do poliuretano (CANGEMI et. al, 2009).

Figura 2 - Reação paralela envolvendo isocianato e água



Fonte: Cangemi et. al (2009)

Conforme Oliveira (2010) é possível obter diferentes variações de poliuretanos, através das diferentes combinações de polióis com isocianatos, o que acaba gerando materiais com uma grande diversidade de propriedades físicas e

químicas. Com isso, há um consumo muito elevado de PU no mundo. Os poliuretanos são comercializados como espumas rígidas e flexíveis, principalmente, porém podem ser encontrados ainda na forma de elastômeros, espumas semi-rígidas e semi-flexíveis, adesivos, tintas e revestimentos (SILVA, 2003).

Segundo Serves (2007), a maior produção de poliuretano se dá em forma de espuma flexível, seguida pela espuma rígida no mercado brasileiro. Na forma de espuma flexível, o poliuretano é muito utilizado em colchões, estofados e assentos para carros. Os poliuretanos rígidos são empregados em isolamento térmico de freezers, geladeiras e indústria de refrigeração em geral e também na construção civil. A classificação em espuma rígida ou flexível é realizada de acordo com o poliol utilizado. As espumas flexíveis são produzidas através de poliol com massa molecular moderadamente elevada, já as rígidas são preparadas com poliol de massa molecular baixa (SOARES, 2012; VILLAR, 2001).

2.3 Poliol

O poliol é um produto cuja fonte provém de hidroxilas, podendo abranger uma série de compostos que contém este grupo orgânico, e reage com o isocianato para formar os mais diversos tipos de poliuretanos. Comercialmente, os mais simples polióis encontrados para a síntese do PU são os glicóis, como por exemplo o 1,4 butanodiol e 1,6 hexanodiol, que possuem uma baixa massa molar e conferem características rígidas ao poliuretano (SERVES, 2007; SOARES, 2012).

A escolha do poliol determina uma série de propriedades da espuma final que se obtém, se ela será rígida ou flexível, sua fragilidade e também seu comportamento perante à permeabilidade de gases ou umidade. É importante levar em consideração principalmente o peso equivalente, a funcionalidade, rigidez e também o quanto as cadeias são flexíveis (SZYCHER, 2012).

Na produção de poliuretano, são utilizados dois diferentes grupos de polióis, um composto por polióis de baixa massa molar e que são utilizados como extensores de cadeia ou reticulantes, e o outro grupo são os oligômeros, polióis com uma massa molar média e utilizados para produzir poliuretano rígido, possuindo uma

alta funcionalidade, com várias ramificações, cadeia curta e baixo peso equivalente. Devido a estas características, quando este grupo de polióis reage com o isocianato, principalmente o difenilmetano diisocianato polimérico (PMDI), a estrutura formada é rígida e com uma abundância de ligações cruzadas (CASSENS, 2018).

2.4 Isocianatos

Isocianatos são compostos que derivam do ácido isociânico, são líquidos ou sólidos muito reativos e capazes de originar diferentes produtos combinando-os com outras substâncias funcionais. O isocianato mais empregado no processo de obtenção do poliuretano é o difenilmetano diisocianato polimérico (PMDI), e as razões de seu amplo uso se devem a este composto apresentar baixa pressão de vapor, tornando assim o seu emprego menos prejudicial à saúde dos manipulantes, pois o vapor do isocianato pode provocar danos respiratórios nas pessoas que estão expostas (OLIVEIRA, 2008; SEGURA et. al, 2005).

Os isocianatos podem ser tanto alifáticos quanto aromáticos, sendo o último o que apresenta a maior reatividade, porém dentro de uma mesma classe a reatividade do isocianato pode ter grande variação, sendo influenciada também por sua estrutura, pelo substituinte e pelo efeito estérico (THOMSON, 2005).

Alguns fatores devem ser levados em consideração no momento da escolha do isocianato, o PU que é produzido com um isocianato aromático tende a apresentar uma coloração amarelada, no entanto não perde suas propriedades mecânicas, porém quando a cor é um fator relevante no produto, é aconselhável o uso de isocianato alifático (OLIVEIRA, 2013).

2.5 Agentes de expansão

Agentes de expansão são substâncias que produzem a estrutura celular que origina a espuma de poliuretano, por meio da liberação de bolhas de gás. Esses agentes promovem a redução da densidade do PU, além de melhorar as propriedades de isolamento térmico e acústico. Em especial, no caso de espuma

rígida de poliuretano, é essencial uma boa expansão, pois é devido a isso que se formam as células fechadas, conferindo ao poliuretano a propriedade de um ótimo isolante térmico. Os agentes mais utilizados são os hidrofluorcarbonetos (HCFCs), dióxido de carbono (CO₂), hidrofluorcarbonos (HFCs) e água, que em sua reação com diisocianato forma CO₂. A escolha dos agentes de expansão interfere diretamente nas propriedades finais da espuma, pois os gases possuem diferentes condutividades térmicas (ARANTES E OLIVEIRA, 2015; BOLSONI, 2008; CASSENS, 2018; SOARES, 2012). A Tabela 1 apresenta alguns agentes expansores e suas respectivas condutividades térmicas.

Tabela 1 – Condutividade térmica de diferentes agentes de expansão para isolamento térmico

| Propriedade | HCFH 141b* | HCFC 22 (a) | HCFC 22 (b) | Ciclo- pentano | HFC 134a (a) | HFC 134a (b) | HFC 245fa |
|----------------------|---------------|----------------|----------------|-------------------|-----------------|-----------------|--------------|
| Condutividade | | | | | | | |
| Térmica | 0,0185 | 0,0212 | 0,0205 | 0,0204 | 0,0217 | 0,0213 | 0,0196 |
| (W/mK) | | | | | | | |

(a)baixo teor de espumante (b) alto teor de espumante (*) utilizado pela empresa

Fonte: adaptado de Villar (2001).

Conforme a Tabela 1, o gás expensor com a menor condutividade térmica é o hidrofluorcarboneto 141b (HCFC 141b), sendo desta forma, o que proporciona a melhor propriedade de isolante térmico à espuma de poliuretano.

Conforme a reação de polimerização vai ocorrendo, a temperatura vai aumentando de maneira que a mistura fique cada vez mais rígida e viscosa. O tipo de agente de expansão que é utilizado tem influência no tamanho e também na quantidade de células da espuma que se formam, e estes são fatores que interferem diretamente em um bom isolamento tanto térmico quanto acústico, além de determinar as propriedades mecânicas do material (SOARES, 2012).

É muito importante que se mantenha um equilíbrio entre a taxa de evaporação do gás e a taxa de cura do PU durante um processo de moldagem, pois quando a evaporação do gás é muito superior à taxa de cura do PU, o gás fica retido nas células e não ocorre um preenchimento total da peça. Ao contrário desta situação, quando a taxa de cura é maior que a taxa de evaporação do gás de

expansão, há um aumento muito grande na viscosidade do produto, fazendo com que a fluidez do material diminua significativamente, sendo insuficiente a quantidade de material na peça, não ocorrendo seu preenchimento total (CASSENS, 2018).

2.6 Surfactantes

Os surfactantes são substâncias baseadas em silicones não-iônicos, e possuem entre suas principais funções diminuir a tensão superficial do poliuretano, promover a emulsão de ingredientes que não são compatíveis dentro da formulação e afinar a parede celular da espuma, através do equilíbrio de crescimento do PU, além de estabilizar as bolhas formadas durante o processo de nucleação. A utilização de um surfactante em maior quantidade faz com que ocorra o aumento do número de células com a diminuição do seu tamanho. O uso excessivo do produto no sistema pode ainda evitar que estas células se abram (MOTTA, 2011; SOARES, 2012).

Dentre todas as funções dos surfactantes, a mais importante delas é a estabilização das paredes das células, pois previne a coalescência em seu crescimento rápido, até que elas atinjam uma estrutura satisfatória na reação de polimerização. Na ausência do efeito coalescente, a espuma entraria em colapso, não formando uma estrutura suficiente (MOTTA, 2011).

Os surfactantes mais empregados nos processos de formação de espuma de poliuretano são copolímeros à base de polioli e polisiloxanos, preparados na grande maioria por óxidos de etileno e propileno. Normalmente, os produtos com maior viscosidade possuem uma eficiência mais elevada e formam espumas com estruturas celulares finas. A não utilização do agente surfactante faz com que as células da espuma fiquem largas (VERONESE, 2009).

2.7 Catalisadores

Os catalisadores são indispensáveis na obtenção da espuma de poliuretano, pois além de controlarem a cinética da reação, auxiliam na fluidez do sistema, na

estrutura e nas propriedades físicas da espuma. A velocidade da reação precisa ser controlada de maneira adequada, pois caso a reação ocorra de uma forma muito rápida e não houver tempo para o PU expandir, pode acontecer o encolhimento ou má formação da espuma. O catalisador também tem forte influência sobre a cura correta do poliuretano, uma vez que sem sua presença, a reação ocorre em uma taxa muito lenta, podendo ainda não se obter boas propriedades (CASSENS, 2018).

As opções de catalisadores comerciais são diversas, podendo ser utilizadas aminas terciárias, quaternárias, sais de aminas ou ainda carboxilados metálicos. O tipo e a concentração do catalisador são selecionados de acordo com a necessidade que se deseja atingir, como por exemplo, o tempo de creme, que é o momento em que a mistura começa a espumar, o perfil do crescimento, além do tempo de cura requerido (CASSENS, 2018; MOTTA, 2011).

Os catalisadores mais utilizados na formação do poliuretano são as aminas terciárias e também os compostos organometálicos, especialmente à base de estanho. As aminas terciárias catalisam principalmente as reações entre o poliol e o isocianato, enquanto os compostos organometálicos possuem uma atuação direta sobre a reação de polimerização (SOARES, 2012).

É importante também a dosagem correta de catalisador, pois quando em quantidades menores ou maiores do que as necessárias podem interferir nas propriedades da espuma. Em quantidades pequenas, a espuma demora muito para gelificar, e podem ocorrer trincas no bloco formado. Quando em excesso, pode ocorrer o colapso, além de ocasionar o rompimento das paredes das células e o encolhimento da espuma (SOARES, 2012).

2.8 Retardantes de chama

Os poliuretanos, na presença de oxigênio e de calor queimam como qualquer outro material orgânico, além disso, a estrutura da célula do polímero influencia na queima do PU, quanto mais aberta for a célula, mais fácil o ar percorre e mais fácil e rápida é a queima. Para retardar a ignição, diminuir a velocidade da queima e da fumaça, são utilizados na formulação do poliuretano os retardantes de chama, que

são aditivos capazes de aumentar o tempo em que inicia a combustão nas espumas, ou então tornam mais lenta a propagação das chamas (MARTINS, 2013; VILLAR, 2001).

Os retardantes de chama devem obedecer algumas exigências, como possuir propriedades de resistência à chama e reduzir a inflamabilidade, ser termicamente estável às temperaturas de processo, manter as propriedades mecânicas do poliuretano, ser isento de riscos à saúde e também ao meio ambiente, além de ser viável economicamente (RAMOS, 2015).

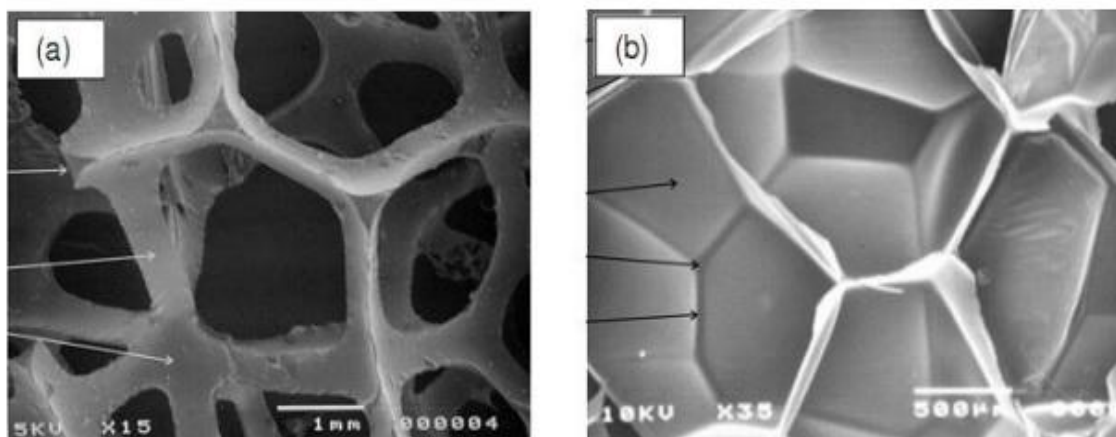
São diversos os tipos de retardantes de chama que podem ser utilizados, e a escolha depende da aplicação que se deseja. Os compostos halogenados, por exemplo, são utilizados quando se deseja atuar na fase gasosa, interrompendo a queima que acontece por meio de radicais livres. Estes compostos são muito eficientes em conter o fogo, porém, liberam uma fumaça tóxica. Já os compostos fosforados atuam formando uma camada protetora na superfície do PU. Os compostos fosforados não halogenados não liberam gases tóxicos na atmosfera, e, portanto, são ecologicamente mais corretos (VILLAR, 2001).

2.9 Espumas rígidas de poliuretano

A espuma rígida de poliuretano é um material termorrígido, obtido a partir de um poliol com uma massa molecular moderadamente elevada, e formada por um processo simultâneo de polimerização e expansão. As células desta espuma são fechadas, e características como baixa densidade, suas propriedades térmicas, mecânicas e fácil adesão tornam a espuma rígida adequada para diversas aplicações (BECKER, 2012; BOLSONI, 2008).

As espumas de células fechadas possuem bolhas de gás, formadas durante a expansão do PU aprisionadas dentro das células, o que lhes confere a rigidez que um bom isolante térmico necessita, diferente das espumas de células abertas, onde o gás consegue permear para fora da célula, tornando-a muito mais frágil (ARANTES E OLIVEIRA, 2015). A Figura 3 apresenta micrografias de células de uma espuma flexível (a) comparada com a de espuma rígida (b)

Figura 3 –Micrografias de células de espuma flexível (a) e fechadas (b)



Fonte: Oliveira (2010).

Os poliuretanos rígidos são muito utilizados no isolamento térmico em sistemas de refrigeração, contêineres, frigoríficos, tubulações, componentes de carros e construção civil. A propriedade de isolante térmico é excelente se comparada a outros materiais como lã de vidro ou lã de rocha (BOLSONI, 2008; VILLAR, 2001). A Tabela 2 apresenta algumas propriedades da espuma rígida de poliuretano e alguns outros tipos de materiais utilizados no isolamento térmico.

Tabela 2 – Propriedades térmicas de alguns materiais isolantes

| Material | Densidade (kg/m ³) | Condutividade térmica (W/mk) | Espessura necessária (mm) |
|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|------------------------------|
| Espuma Rígida de PU | 32 | 0,017 | 20 |
| Poliestireno Expandido | 16 | 0,035 | 44 |
| Lã de Vidro | 65-160 | 0,037 | 49 |
| Lã de Rocha | 100-300 | 0,046 | 46-51 |
| Cortiça | 220 | 0,049 | 61 |
| Madeira (pinho branco) | 350-500 | 0,112 | >140 |

Fonte: adaptado de (VILLAR, 2001).

Na indústria de refrigeração particularmente, a espuma rígida é utilizada em larga escala, pois além da baixa condutividade térmica, possui outras propriedades que agregam ao seu uso, como a simplicidade da reação, fácil moldagem,

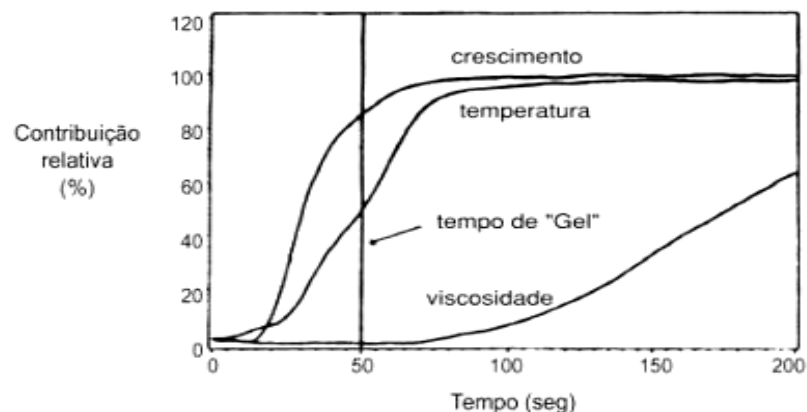
resistência mecânica e uma ótima adesão às chapas metálicas, o que permite obter uma boa resistência estrutural (MODRO et. al, 2009).

2.10 Etapas de formação da espuma rígida de poliuretano

A formação do poliuretano abrange uma série de reações químicas, que vão desde a etapa da nucleação até o crescimento da espuma. Primeiramente misturam-se os reagentes em um tanque com agitação mecânica e então ocorre a nucleação. O tamanho e o número das bolhas que são formadas durante o processo variam de acordo com a energia mecânica que é fornecida durante a agitação e também pelo surfactante, que determina também o tamanho e o número de células da espuma de PU. O surfactante também evita que ocorra difusão de bolhas menores para maiores, pois este causa um aumento no volume de núcleos de ar misturado aos reagentes. Esse aumento de volume proporciona a obtenção de espumas melhores e com mais uniformidade. A etapa de nucleação segue com o crescimento das bolhas pela difusão do gás carbônico formado e também pela difusão do agente expensor. O papel do surfactante neste ponto é importante, pois a estrutura do polímero ainda não está completa e este componente estabiliza a reação (PEREIRA, 2012).

A próxima etapa é a de expansão da espuma, e o perfil de expansão pode ser mensurado pelo seu tamanho, que tem um aumento de cerca de 30 vezes. Fatores como temperatura e viscosidade durante a reação interferem no crescimento da espuma. Quando se obtém um ponto de gel, o crescimento atingiu cerca de 50 a 70% do crescimento máximo. O restante da expansão é proporcionado pela pressão dos gases que estão presos dentro das células. Para a expansão livre, esse ponto de crescimento máximo é atingido quando a espuma adquiriu uma resistência suficiente à pressão dos gases, e para espuma moldada, o crescimento máximo é atingido quando o molde está cheio do material. A Figura 4 apresenta um perfil de expansão da espuma rígida de PU, onde a linha vertical representa o ponto de gel e a curva da viscosidade representa um endurecimento significativo, que pode durar até 6 minutos depois do fim da expansão máxima (VILLAR, 2001).

Figura 4 - Perfil de expansão do poliuretano rígido

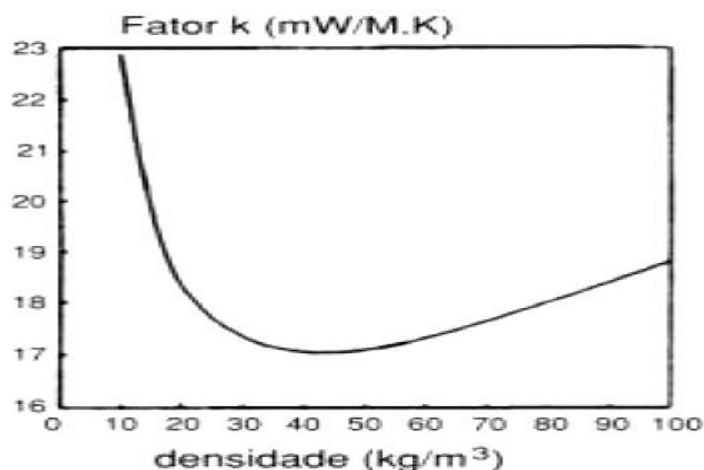


Fonte: Villar (2001).

2.11 Propriedades relevantes da espuma rígida de poliuretano

Determinar a densidade de uma espuma rígida de PU é importante no processo de controle de qualidade, pois é um fator decisivo na condutividade térmica. A baixa condutividade térmica característica das espumas rígidas se deve à densidade baixa, como pode ser visto na Figura 5. O Fator k ou condutividade térmica é o que diz quanto o material conduz o calor. Os materiais que possuem o fator k alto conduzem calor de uma forma mais rápida, e desta forma são utilizados como dissipadores de calor. Já os materiais com o Fator k baixo são utilizados como materiais isolantes (BAKIRI e NACEF, 2017).

Figura 5—Relação do Fator k em função da densidade



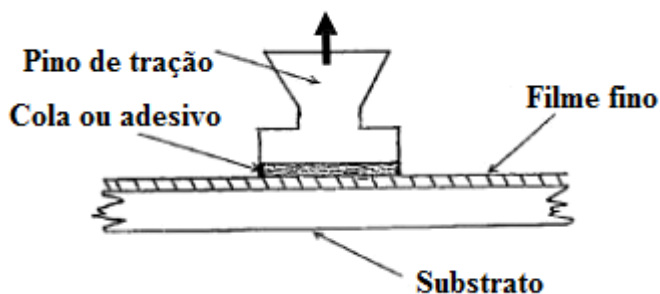
Fonte: Villar (2001)

Os ensaios de densidade e Fator k podem ser realizados conforme as normas DIN ISO 845 e DIN EN 12939, respectivamente. A densidade é mensurada através do peso da amostra sobre o seu volume, enquanto que a condutividade térmica é determinada de acordo com as contribuições da convecção, radiação, condutividade térmica do gás e do polímero e também em função da densidade da espuma (MACHADO, 2013).

As propriedades mecânicas da espuma rígida de PU também são dependentes da densidade, juntamente com a estrutura celular e o processo de fabricação. Essas propriedades geralmente são manifestadas pela capacidade de resistirem à deformação e também às fraturas e são mensuradas através de alguns ensaios. A resistência à compressão é importante em basicamente todas as aplicações e o ensaio é realizado segundo a norma ASTM D1621, onde uma amostra de espuma rígida de poliuretano é comprimida com uma taxa de 10% e através disso é determinada a tensão máxima que o material suporta. O valor de 10% é utilizado pois normalmente é o que acontece na prática, onde os valores ficam próximos do valor máximo de deformação (VILLAR, 2001).

Outro fator importante a se determinar é a medida de adesão do PU ao substrato, pois isto previne as falhas por delaminação ou descolamento do material da chapa metálica. Para os testes de adesão, segue-se a norma ASTM D 1623, onde é necessário que ocorra o arrancamento do PU sobre o substrato, com a utilização de um pino de tração que é colado na peça (GASPARIN, 2011), conforme é representado na Figura 6.

Figura 6- Figura esquemática do teste de adesão

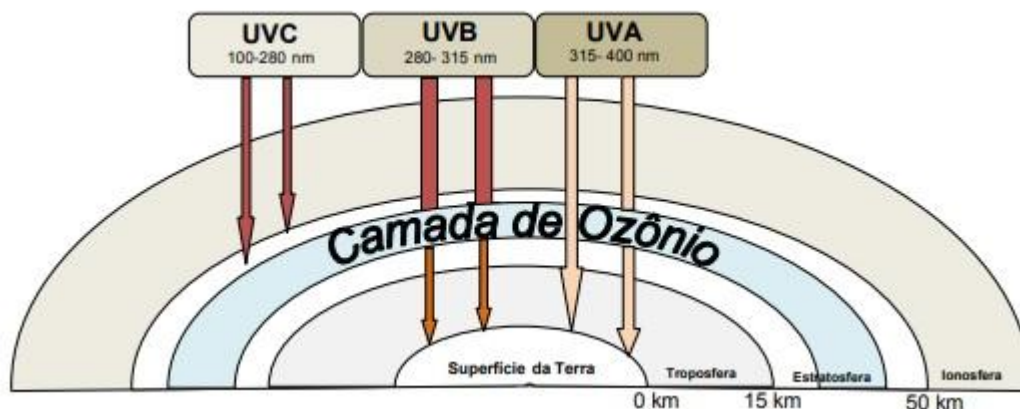


Fonte: Gasparin (2011).

2.12 O poliuretano e o meio ambiente

A atmosfera possui uma constituição de aproximadamente 21% de O_2 e 79% de N_2 . À medida que as radiações solares vão chegando à Terra, vão sendo absorvidas por substâncias, para que não ocorra a incidência nos seres vivos de alguns raios nocivos. Essa barreira para os raios é constituída por ozônio (O_3), e corresponde a uma camada de 30 mil metros de espessura, distantes aproximadamente 15 km da superfície terrestre, evitando que boa parte das radiações ultravioletas atinja a superfície da Terra, conforme pode ser visto na Figura 7. Porém, a espessura da camada de ozônio vem sendo afetada em decorrência da emissão de gases halogenados, como CFCs e HCFCs (PEREIRA, 2010).

Figura 7 – Perfil da camada de ozônio



Fonte: Pereira (2010)

No ano de 1974, pesquisadores da Califórnia alegavam que alguns compostos químicos sintéticos presentes na composição do poliuretano, como clorofluorcarbonetos, conhecidos como CFCs, estavam causando danos para a camada de ozônio, e essa afirmação foi posteriormente confirmada através de vários estudos. Desta forma, no ano de 1987, um contrato foi firmado entre 24 países, visando primeiramente reduzir o uso dos CFCs e posteriormente extingui-lo, e esse contrato ficou conhecido como Protocolo de Montreal. Até então, a utilização dos CFCs era constante na expansão das espumas de poliuretano, mas devido ao seu alto Potencial de Destruição de Ozônio (ODP), foi definido que deveria ser banido, criando-se a necessidade de desenvolvimento de novos agentes expansores que substituíssem os CFCs (ARANTES E OLIVEIRA, 2015).

Em meio a este decreto, surgiram em substituição aos CFCs os hidrofluorcarbonos (HCFCs), que agredem menos o meio ambiente. Os HCFCs são menos estáveis e não afetam a camada de ozônio, porém possuem contribuição no aquecimento global, e por trazerem efeitos nocivos ao meio ambiente, são regulamentados pelos Protocolos de Montreal e de Kyoto, este assinado no ano de 1997, com ratificação no ano de 1999 e posto em prática em 2005, no objetivo de reduzir os gases do efeito estufa (GEEs) (VERONESE, 2009).

Como se sabe, para a obtenção do PU são utilizados os gases de expansão, que são responsáveis pela expansão da espuma e preenchimento de toda a área do molde que é utilizado, sendo os responsáveis por 60% da capacidade de isolante térmico que o poliuretano possui. Porém, esses gases prejudicam o meio ambiente, destruindo a camada de ozônio e acelerando o aquecimento global (MUNDO PU, 2015)

Durante anos, estudos comprovaram a relação dos agentes expansores com a degradação da camada de ozônio, e para isso, os países envolvidos tomaram como compromisso avaliar e adotar medidas para que o uso dos gases expansores fosse substituído desde a assinatura dos Protocolos de Montreal e de Kyoto. Cada país estipulou um prazo de eliminação dos expansores contendo gases, com um prazo máximo estipulado para o ano de 2040. O Brasil está participando ativamente destas mudanças, e as empresas fabricantes juntamente com seus clientes estão desenvolvendo formulações que não sejam prejudiciais à camada de ozônio, sendo assim uma das alternativas mais estudadas a utilização de dióxido de carbono (CO₂) gerado pelo sistema à base de água como agente de expansão do poliuretano (MUNDO PU, 2015).

2.13 Tecnologias disponíveis no mercado para substituir o uso do HCFC

141b

A espuma de poliuretano é o foco de diversas discussões por seu agente de expansão ser danoso à camada de ozônio, em meio a isso, as empresas juntamente com seus fornecedores precisam buscar alternativas de uma nova geração de agentes de expansão que não prejudique a camada de ozônio e não tenha

contribuição para o aquecimento global. Diante desta necessidade, algumas tecnologias foram disponibilizadas ao mercado, e a decisão depende de cada empresa, da disposição e da capacidade de investir em equipamentos, pois algumas tecnologias requerem algumas modificações em máquinas ou sistemas de segurança (MUNDO PU, 2015).

Dentre estas novas tecnologias está o hidrofluorolefina (HFO), que possui um baixo potencial de aquecimento global (GWP) e baixo potencial de destruição do ozônio (ODP), além de possuírem um tempo pequeno de residência na atmosfera, porém a comercialização ainda é baixa e o custo alto, devido à sua produção em escala industrial ser ainda limitada (ARANTESE OLIVEIRA, 2015; CASSENS, 2018).

O ciclopentano se apresenta como uma alternativa de ODP zero e uma condutividade térmica baixa, além de possuir um custo mais baixo, porém é um agente altamente inflamável e requer diversas adaptações no processo, com precauções apropriadas à segurança, como sistemas de alarmes e exaustão. O hidrofluorcarboneto (HFC) possui um ODP zero, é um produto não inflamável. Agente expensor indicado para regiões que possuem temperatura ambiente baixa, porém o custo é bastante elevado (VILLAR, 2001).

Outra tecnologia disponível é a do dióxido de carbono (CO_2), que é gerado pela água como agente de expansão, o sistema base água. É um produto que atende as exigências de ODP e GWP, e os investimentos na fábrica são baixos e não necessita nenhuma adaptação de segurança, além de ser uma tecnologia já consolidada (FILHO, 2012).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Metodologia

O material testado neste trabalho foi o poliuretano com agente de expansão base água, comercialmente conhecido como SH RIGIDO POLIOL EXPERIMENTAL 12 B, desenvolvido pela Dow Brasil S.A. para uma empresa do Vale do Rio Pardo, fabricante de produtos de refrigeração, que necessariamente precisa realizar a migração do atual polioliol, VORACORTM 1135 POLYOL com o agente de expansão HCFC 141 b para o sistema base água, visando se adequar às exigências do PNUD Brasil (Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento), que fiscaliza no Brasil as determinações dos Protocolos de Montreal e Kyoto, para a eliminação dos HCFCs, através do Programa Brasileiro de Eliminação dos HCFCs.

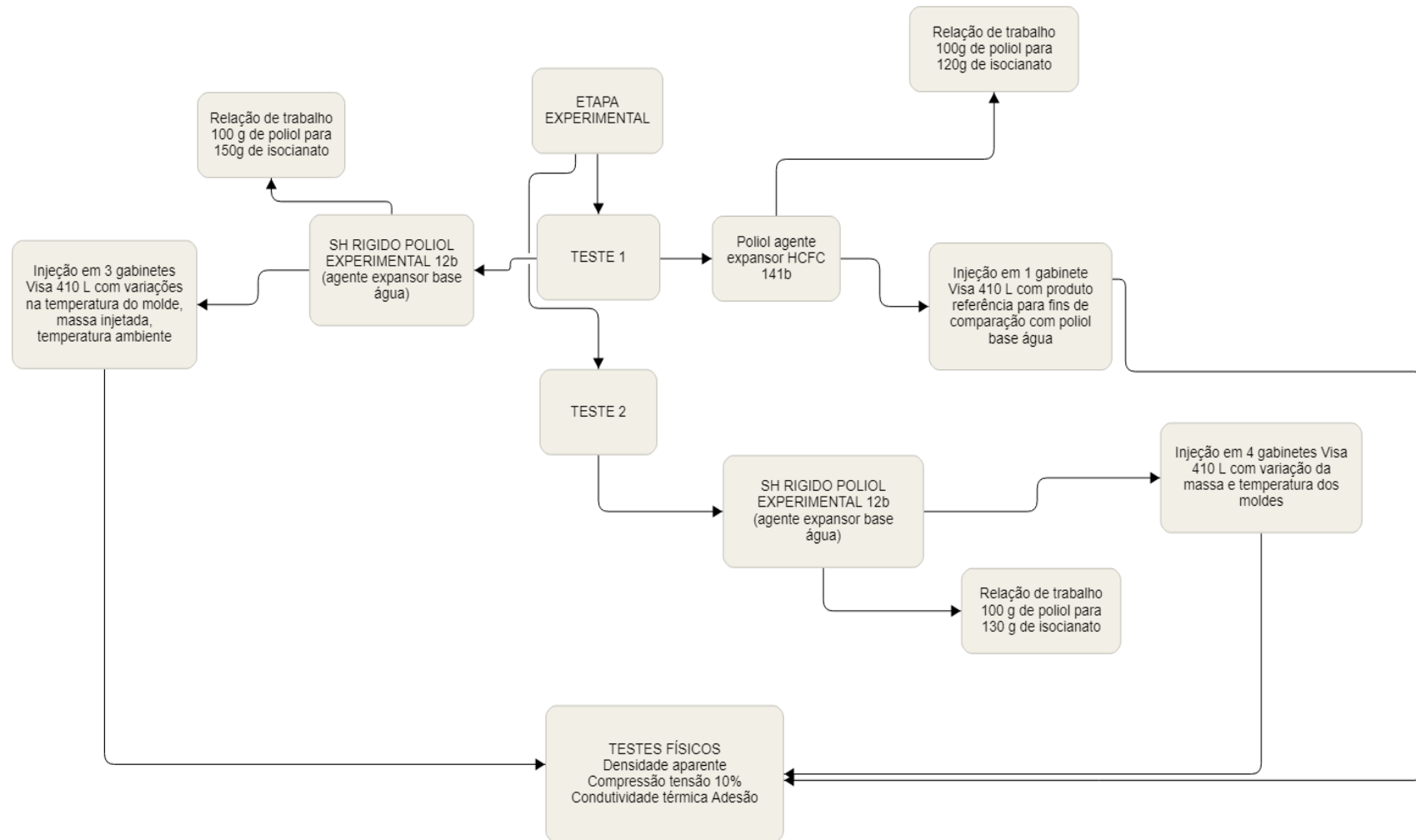
Para a utilização do polioliol à base de água, foram realizados testes através da injeção do material em gabinetes de produtos da empresa, testando diversas condições de operação e de temperatura, pois os produtos com agente de expansão base água possuem um comportamento mais crítico com temperaturas baixas, especialmente se tratando da adesão ao substrato..

Os testes foram realizados através da injeção do SH RÍGIDO POLIOL EXPERIMENTAL 12 B juntamente com o isocianato, denominado comercialmente como VORACORTM 164 ISOCYANATE, atualmente utilizado na obtenção das

espumas rígidas que desempenham o papel de isolamento térmico nos produtos da empresa. A injeção foi realizada através de uma máquina injetora de alta pressão, marca Cannon, modelo A Compact, que opera a uma pressão de 250 bar.

A metodologia utilizada para avaliar a substituição do poliuretano com agente expensor HCFC 141b pelo sistema base água está apresentada na Figura 8.

Figura 8- Metodologia aplicada na avaliação da substituição do gás HCFC 141b pelo sistema base água



Fonte: da autora (2018).

No primeiro teste injetou-se o poliál experimental base água em 4 gabinetes de um expositor refrigerado Visa 410 L (FIGURA 9), sendo que em um deles foi utilizado o poliál referência VORACOR™ 1135 POLYOL, para comparar com o produto teste.

Figura 9 - Imagem de um gabinete Visa 410L



Fonte: da autora (2018).

A relação de trabalho do poliál com o HCFC 141 b é de 100:120, ou seja, a cada 100 g de poliál, são necessárias 120g de isocianato. Para o base água testou-se a relação 100:150, 100g de poliál para 150g de isocianato, pois se trata de um produto de viscosidade bastante elevada e é necessário que se expanda por toda a peça. As relações de trabalho são previamente estipuladas pela empresa desenvolvedora da formulação. A massa injetada em Visa 410L é de 6,6kg, e para o primeiro teste utilizou-se esta mesma condição nos gabinetes 1 e 2, no 3 foi utilizado 6,3 kg e no gabinete 4, 6,9 kg. Essas variações de massa foram necessárias para avaliar o preenchimento total da peça, pois como mencionado anteriormente, a viscosidade do poliál é elevada e por este motivo a expansão pode não alcançar toda a extensão do gabinete. Para a realização da injeção, a peça é acomodada dentro de um molde de metal, previamente aquecido por resistências elétricas para

auxiliar na expansão e adesão do PU no substrato de metal. As condições de operação do teste são descritas na Tabela 3. . As condições de operação do teste são descritas na Tabela 3 e o molde utilizado está demonstrado na Figura 10.

Tabela 3 - Condições de operação do primeiro teste realizado (Teste 1)

| Gabinete | 1 | 2 | 3 | 4 |
|-----------------------------------|----------------------|------------|------------|------------|
| Produto | Voracor™ 1135 Polyol | Poliol 12B | Poliol 12B | Poliol 12B |
| Relação polioli/isocianato | 100:120 | 100:150 | 100:150 | 100:150 |
| Massa injetada (kg) | 6,6 | 6,6 | 6,3 | 6,9 |
| T Ambiente (°C) | 14 | 19 | 20 | 20 |
| T molde (°C) | 31 | 33 | 31 | 31 |
| T peça (°C) | 17 | 20 | 20 | 20 |
| Tempo desmolde (min) | 8 | 11 | 8 | 8 |

Fonte: da autora (2018)

Figura 10 - Molde aquecimento dos gabinetes de Visa 410L



Fonte: da autora (2018).

No segundo teste realizado com o PU base água foram injetados novamente 4 gabinetes Visa 410L, porém com condições diferentes. A relação utilizada neste experimento foi de 100:130, 100g de polioli para 130g de isocianato. Os gabinetes 1e

2 receberam ambos 6,6 kg, massa padrão utilizada nas Visas 410L com polioli VORACOR™ 1135 POLYOL, e nos gabinetes 3 e 4, foram injetados 7,3 kg, para verificar se haveria preenchimento total das peças com a espuma. As condições de operação do teste 2 são mostradas na Tabela 4.

Tabela 4 – Condições de operação do Teste 2

| Gabinete | 1 | 2 | 3 | 4 |
|--------------------------------------------|-----------------------|----------------|-----------------------|----------------|
| Produto | Voracor™ 1135 Polyol | Poliol 12B | Poliol 12B | Poliol 12B |
| Relação polioli/isocianato | 100:130 | 100:130 | 100:130 | 100:130 |
| Massa injetada (kg) | 6,6 | 6,6 | 7,3 | 7,3 |
| T Ambiente (°C) | Não foi medida | Não foi medida | Não foi medida | Não foi medida |
| T molde (°C) | 25 | 40 | 27,6 | 40 |
| T peça (°C) | 25 | Não foi medida | 26 | 38,25 |
| Tempo de aquecimento no molde (min) | Aquecimento desligado | 6 | Aquecimento desligado | 20 |
| Tempo de desmolde (min) | 11 | 10 | 10 | 10 |

Fonte: da autora (2018)

3.2 Ensaios de caracterização

A avaliação do desempenho do poliuretano base água foi obtida através de testes de densidade, compressão com tensão a 10%, fator k e adesão. Todos estes testes foram realizados no laboratório de testes da empresa Dow Brasil S.A, na unidade de Jundiaí, no estado de São Paulo.

Para isso, foi necessário que após 24 horas, que é o período de cura do poliuretano, os gabinetes fossem previamente demarcados e então cortados, conforme a Figura 11, para que então fossem encaminhados ao laboratório para a realização destes testes.

Figura 11- Amostras cortadas para serem enviadas ao laboratório para os testes físicos



Fonte: da autora (2018)

3.2.1 Densidade aparente

O teste de densidade aparente foi realizado segundo a norma ISO 845-06. Utilizou-se um corpo de prova de 100 cm^3 , condicionando-o em pelo menos 72 horas à 23°C , com 50% de umidade relativa. Após esse período, o peso da amostra foi registrado, com uma precisão de 0,5% e a densidade foi mensurada em kg/m^3 , através do peso sobre o volume da amostra. Foram testados cinco corpos de prova por amostra e no final obteve-se uma média da densidade aparente de cada amostra.

3.2.2 Teste de compressão

Para o teste de compressão seguiu-se a norma ASTM D 1621-16, utilizou-se um corpo de prova quadrado de 100 mm, com espessura de 25,4 mm. Condicionaram-se os corpos de prova durante 40 horas à 23°C e umidade relativa de 50%. Foram avaliadas cinco amostras. Após as 40 horas, os corpos de prova foram centrados nos discos do dinamômetro e aplicou-se uma tensão de 10%. Registrou-se a carga e o deslocamento e o esforço foi calculado a 10%.

3.3.3 Condutividade térmica

A condutividade térmica das amostras foi testada segundo a norma DIN EN 12939, que é utilizada para medir o fluxo de calor em regime permanente de temperatura, através de corpos de prova em formato de placas planas e paralelas de dimensões 200 x 200 x 25,4 mm. As amostras foram condicionadas por 72 horas à 23°C e umidade relativa de 50%. As medidas foram realizadas utilizando equipamento Lasercomp FOX 200.

3.2.4 Adesão

O procedimento utilizado para medir a adesão foi realizado de acordo com a ASTM D1623-09. Utilizaram-se corpos de prova quadrados de 100 x 100 mm, condicionando as amostras durante 40 horas à 23°C e 50% de umidade relativa. Colou-se a chapa metálica com um adesivo epóxi a suportes adaptados nas mordças do dinamômetro, aplicando-se uma carga de 1,3 mm/min por cada 25,4 mm de espessura da amostra. Foram registradas a carga e o deslocamento e a tensão máxima assim reportada.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos dos testes físicos realizados nas amostras de gabinetes injetados com o polioli experimental com agente expensor base água , comparando com o gabinete injetado com o polioli com agente expensor HCFC 141b.

4.1 Testes de densidade

Segundo Villar (2001), as melhores propriedades de densidade e condutividade térmica de espumas rígidas de poliuretano são obtidas através do agente expansão HCFC 141b, porém é possível se obter boas formulações e uma boa processabilidade , permitindo preencher todas as cavidades de um determinado produto a ser isolado termicamente através do sistema com agente expensor base água.

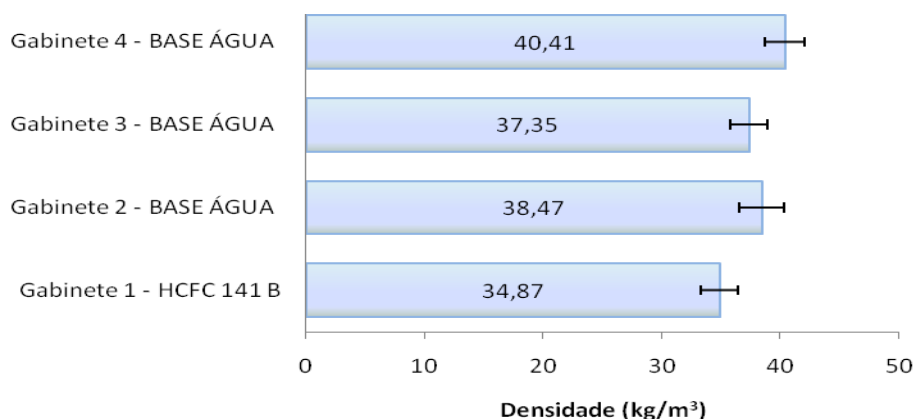
A Tabela 5 apresenta os resultados da análise de densidade, sendo possível observar uma comparação entre os dois agentes expansores, o HCFC 141b e o substituto com agente de expansão base água. Através da análise da média destes valores, pode-se verificar que a densidade medida está dentro dos valores esperados. . A Figura 12 demonstra os valores obtidos de densidade no primeiro teste.

Tabela 5- Resultados da análise de densidade obtidos no Teste 1

| Amostra | Produto | Densidade (kg/m ³) |
|-------------------|-----------|--------------------------------|
| Gabinete 1 | HCFC 141b | 34,87 ± 1,58 |
| Gabinete 2 | Base água | 38,47 ± 1,90 |
| Gabinete 3 | Base água | 37,35 ± 1,60 |
| Gabinete 4 | Base água | 40,10 ± 1,70 |

Fonte: da autora (2018).

Figura 12- Resultados de densidade dos gabinetes no Teste 1



Fonte: da autora (2018).

De acordo com Fernandes (2011), a densidade da espuma rígida de PU pode variar de 38 a 45 kg/m³, podendo ser obtida em qualquer sistema de expansão, tanto no sistema com agente de expansão HCFC 141b quanto em base água. Porém, segundo Filho (2012), para um bom desempenho da espuma rígida com sistema base água a densidade ideal é entre 37 e 38 kg/m³.

De acordo com Villar (2001), um grande desafio no sistema base água é combinar a boa fluidez do PU, espessura do painel e temperatura ideal do molde. Geralmente, esses sistemas requerem processamento com temperatura do molde em torno de 40 a 45°C, caso contrário, pode se chegar a obter densidades de até 45 kg/m³. Este fato pode explicar o valor medido no gabinete 4, pois a massa injetada no mesmo foi superior aos demais (6,9kg) e a temperatura em que o molde se encontrava era de 31°C.

Os resultados de densidade obtidos para o segundo teste se mostraram satisfatórios e podem ser visualizados na Tabela 6.

Tabela 6 – Densidades obtidas nas amostras dos gabinetes para o Teste 2

| Amostra | Produto | Densidade obtida (kg/m ³) |
|------------|-----------|---------------------------------------|
| Gabinete 1 | Base água | 38,11± 1,74 |
| Gabinete 2 | Base água | 39,63± 1,68 |
| Gabinete 3 | Base água | 39,15± 2,08 |
| Gabinete 4 | Base água | 36,87± 1,49 |

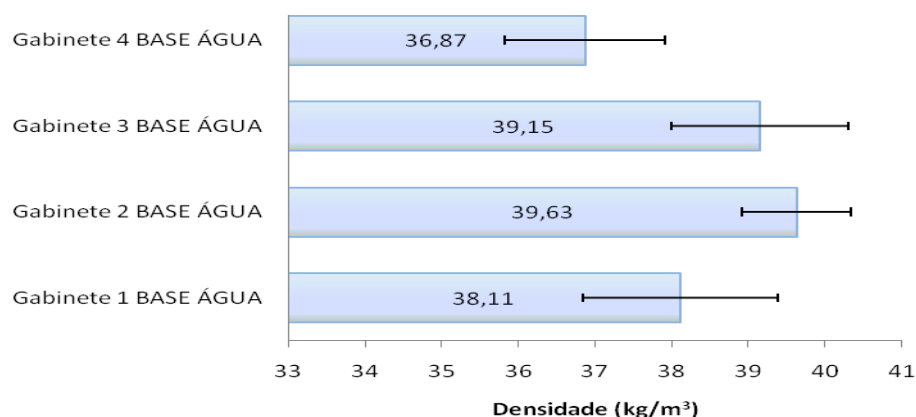
Fonte: da autora (2018).

Neste segundo teste, ficou comprovado que as condições de aquecimento do molde mais baixas podem acarretar em valores de densidade mais altos. Notou-se que, na amostra em que o molde estava a 40°C, o valor obtido ficou dentro da faixa esperada para um melhor desempenho de um PU sistema base água. De acordo com Pacheco (2006), características como viscosidade, reatividade e densidade variam com a temperatura e os efeitos da variação de temperatura podem ser bastante complexos, uma vez que não afetam somente a velocidade da reação, mas também toda a qualidade do produto final. Este fator pode acarretar em espumas rígidas com densidade mais altas, e conseqüentemente, com menor isolamento térmico, pois a baixa condutividade térmica das espumas resulta da baixa densidade da espuma e da estrutura das células pequenas e fechadas, onde o gás de expansão, responsável por cerca de 40% da condutividade térmica do PU, fica retido.

Na Figura 13 é possível visualizar a variação dos resultados de densidade do Teste 2, onde percebe-se que houve uma discrepância maior, possivelmente pelo fato de que o sistema base água é mais crítico em relação ao controle de temperaturas, e requer um processamento uniforme de cerca de 40°C nos moldes (VILLAR, 2001).

Este fato pode ter ocasionado um desvio padrão maior, uma vez que os moldes utilizados nos testes não possuem resistências de aquecimento em todos os pontos, o que gera uma distribuição menos uniforme do calor. Por este motivo, o aquecimento uniforme dos moldes é de extrema importância para utilizar esta nova tecnologia de poliuretano rígido.

Figura 13- Resultados de densidade dos gabinetes para o Teste 2



Fonte: da autora (2018).

4.2 Condutividade térmica (fator k)

Conforme Villar (2001), a condutividade térmica de uma espuma rígida de poliuretano sofre também a influência de fatores como o tipo e a concentração do agente expensor utilizado na formulação, sendo que existem diversos estudos comparando o desempenho de tais agentes. O HCFC 141b tem uma baixa condutibilidade térmica, que fica na faixa de 18 a 19 W/mk, sendo considerado o melhor isolante térmico depois dos já eliminados clorofluorcarbonos (CFCs). Desta forma, sabe-se que há uma perda da eficiência nos sistemas base água, com valores de condutividade térmica que ficam dentre 22 a 23 W/mk (FILHO, 2012).

Mesmo com o aumento da condutividade térmica e do consumo energético dos produtos no sistema base água, os resultados apresentados na Tabela 7, relacionados ao Teste 1, podem ser considerados satisfatórios, pois ficaram dentro dos valores esperados e descritos na literatura. O valor obtido para o agente

expansor HCFC 141b está dentro do valor de tolerância nas indústrias de refrigeração, que é de ± 1 W/mk, conforme Lopes e Becker (2012).

Tabela 7- Condutividade térmica obtidos no Teste 1

| Amostra | Produto | Condutividade térmica (W/mk) |
|-------------------|----------------|-----------------------------------------|
| Gabinete 1 | HCFC 141b | 20,31 \pm 0,65 |
| Gabinete 2 | Base água | 23,06 \pm 0,30 |
| Gabinete 3 | Base água | 23,10 \pm 0,31 |
| Gabinete 4 | Base água | 23,31 \pm 0,50 |

Fonte: da autora (2018).

Em relação ao segundo teste, pode-se dizer que os resultados apresentaram uma melhor média de desempenho do poliuretano quanto à eficiência térmica, porém a os desvios padrão das amostras foi maior, possivelmente pela falta de aquecimento uniforme dos moldes e a baixa temperatura ambiente, e também porque os gabinetes 2 e 3 tiveram um valor superior de massa injetada, o que acarreta em aumento de espessura do painel. Estes valores estão demonstrados na Tabela 8.

Tabela 8- Valores médios de condutividade térmica obtidos no Teste 2

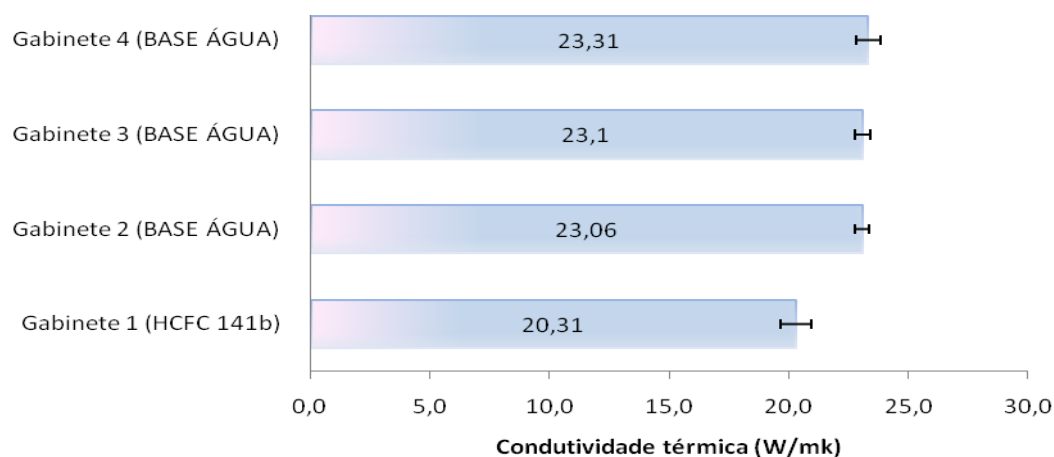
| Amostra | Produto | Valor obtido (w/mk) |
|-------------------|----------------|----------------------------|
| Gabinete 1 | Base água | 21,86 \pm 0,08 |
| Gabinete 2 | Base água | 22,41 \pm 0,30 |
| Gabinete 3 | Base água | 22,49 \pm 0,26 |
| Gabinete 4 | Base água | 22,23 \pm 0,08 |

Fonte: da autora (2018).

Na Figura 14, tem-se a comparação entre as tecnologias HCFC 141b e sistema base água, comprovando que o agente expansor HCFC 141b possui um

melhor desempenho energético, fazendo com que os refrigerados comerciais tenham um melhor isolamento térmico, consumindo desta forma, menos energia elétrica.

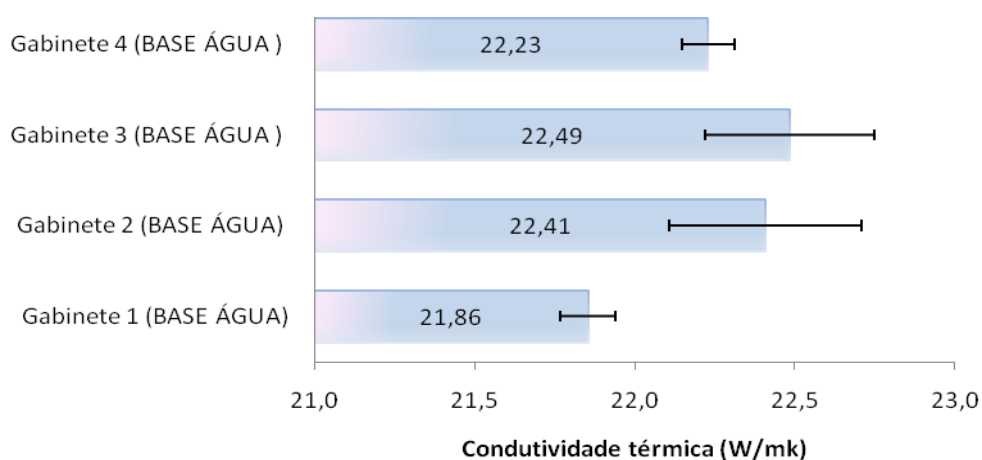
Figura 14- Valores médios obtidos da condutividade térmica no Teste 1



Fonte: da autora (2018).

Na Figura 15, pode-se observar o aumento significativo na diferença de desvio padrão obtido no Teste 2. O que pode ter ocasionado este desvio é a maior espessura das paredes, devido à maior massa injetada, juntamente com o fato de o molde não estar uniformemente aquecido, assim a variação de temperatura pode comprometer a qualidade do produto final, uma vez que se obtêm densidades mais elevadas e com células mais abertas, permitindo que o agente expensor escape das células (PACHECO, 2006).

Figura 15- Valores médios de condutividade térmica obtidos no teste 2

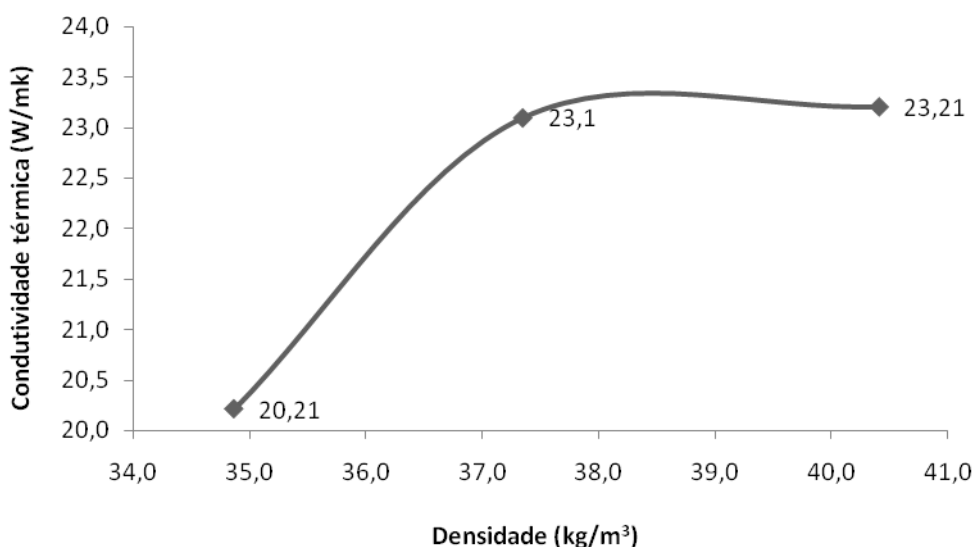


Fonte: da autora (2018).

Kipper et al. (2008) afirmam que a espessura do material, juntamente com o tamanho das células e a temperatura ambiente são fatores que podem afetar diretamente a condutividade térmica dos materiais isolantes. Oliveira (2010) relata que as propriedades térmicas estão diretamente relacionadas com a microestrutura da espuma, ou seja, espumas rígidas possuem células fechadas, ocasionadas pela baixa densidade da espuma, e que não permitem que o ar e o agente de expansão circulem entre os poros.

Um fator importante para a condutividade térmica além do tipo de agente expensor utilizado é a densidade do PU, pois de acordo com Alimena (2009), a boa característica de isolamento térmico das espumas rígidas de PU resulta da baixa densidade e de células pequenas e fechadas. Em densidades maiores, a condutividade do PU pode aumentar, e esta relação, pode ser vista nos resultados mostrados na Figura 16.

Figura 16- Relação da condutividade térmica com a densidade



Fonte: da autora (2018).

4.3 Compressão – tensão a 10%

De acordo com Villar (2001), a resistência à compressão é muito importante na maioria das aplicações, pois é através dela que pode-se prever um colapso das células. Normalmente nos ensaios de compressão, comprime-se uma amostra a uma taxa de tensão de 10%, pois este é o valor próximo ao nível máximo de

deformação. Para sistemas com agente de expansão base água, os valores adequados de trabalho ficam entre 170 e 190 kPa (FILHO, 2012), já a compressão para o agente expensor HCFC 141b deve estar na faixa de 140 a 180 KPa. Os valores obtidos experimentalmente tanto para o HCFC 141b tanto para a base água estão demonstrados na Tabela 9.

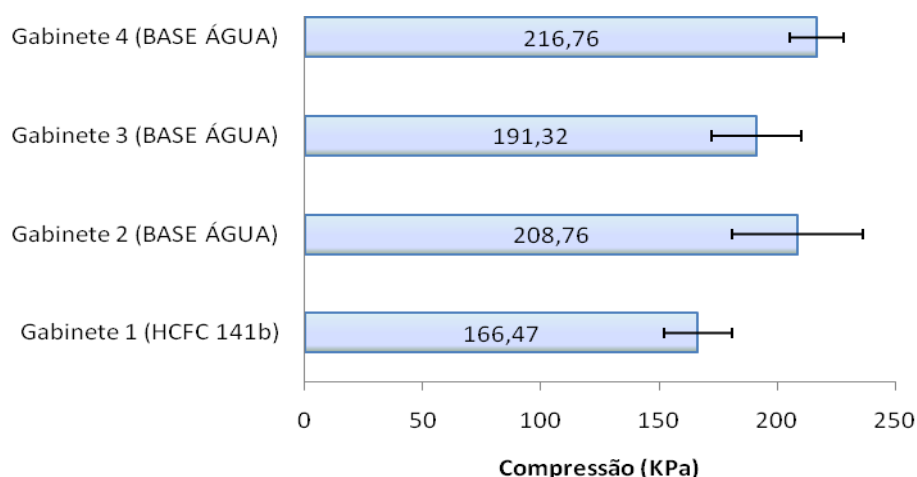
Tabela 9- Valores médios de compressão obtidos experimentalmente no Teste 1

| Amostra | Produto | Valor obtido (KPa) |
|-------------------|-----------|--------------------|
| Gabinete 1 | HCFC 141b | 166,46± 14,30 |
| Gabinete 2 | Base água | 220,99± 27,80 |
| Gabinete 3 | Base água | 228,24± 19,10 |
| Gabinete 4 | Base água | 186,40± 11,41 |

Fonte: da autora (2018).

Conforme Fenner et. al (2016), o aumento da densidade da espuma pode ocasionar um aumento nos valores da resistência à compressão, o que pode justificar os valores dos gabinetes 2 e 3, pois foram os 2 gabinetes do Teste 1 que tiveram valores de densidade superiores. Quanto ao desvio padrão, mais uma vez tem-se uma discrepância muito grande entre os pontos das amostras testados, o que comprova que há a necessidade de se ter um aquecimento uniforme nos moldes. A Figura 17 mostra os resultados obtidos para este ensaio no Teste 1.

Figura 17- Valores médios de compressão experimentais do Teste 1



Fonte: da autora (2018).

A Tabela 10 apresenta os resultados médios experimentais obtidos a partir do Teste 2, onde novamente percebe-se que, nas amostras 2 e 3, cujas densidades apresentaram valores superiores aos demais gabinetes, os resultados de compressão foram superiores aos valores padrão (FILHO, 2012).

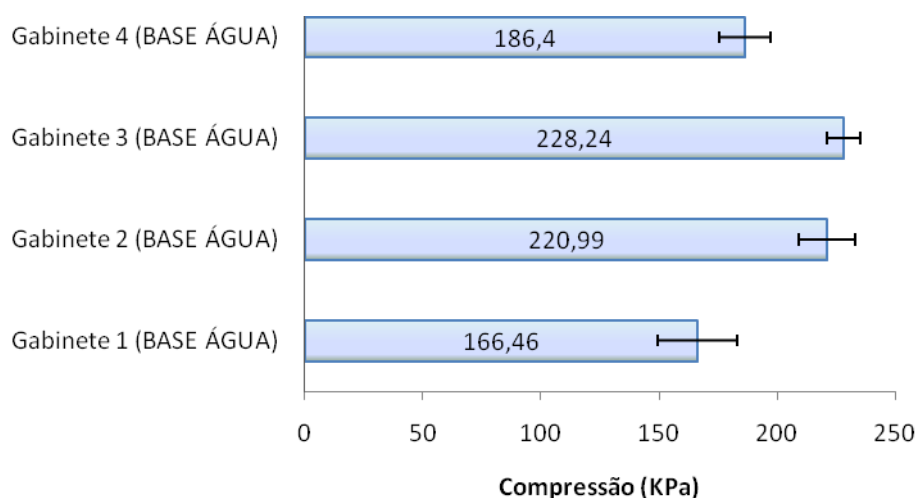
Tabela 10- Valores médios obtidos experimentalmente no Teste 2

| Amostra | Produto | Resultados Obtidos (KPa) |
|-------------------|-----------|--------------------------|
| Gabinete 1 | Base água | 166,46± 16,80 |
| Gabinete 2 | Base água | 220,99± 11,90 |
| Gabinete 3 | Base água | 228,24± 7,20 |
| Gabinete 4 | Base água | 186,40± 11,04 |

Fonte: da autora (2018).

Para Santos (2016), a grande variação nos resultados de compressão podem estar ligados com a densidade da espuma e também com as condições de molde e de expansão. Desta forma, justifica-se um maior desvio padrão nos pontos onde as densidades foram maiores, ou seja, onde a resistência do molde não aquece suficientemente. Na Figura 18 estão demonstrados os gabinetes cujo valor de compressão foi maior e também o desvio padrão no Teste 2.

Figura 18 - Valores médios obtidos de compressão para o Teste 2



Fonte: da autora (2018).

4.4 Adesão

Segundo Packham (2005), a adesão é definida como um fenômeno em que dois corpos se unem. Para Iwariki (2005), quando o material é mais denso, tende a apresentar mais resistência à adesão.

Conforme Filho (2012), o sistema base água é um sistema crítico a baixas temperaturas, porém possui uma boa adesão em moldes com temperatura de aproximadamente 40°C. Assim, para se obter espumas moldadas com um bom acabamento é necessário estabelecer um controle efetivo da temperatura dos moldes. O melhor material para confeccionar um molde é o alumínio, pois além de se manter estável nas dimensões, ainda proporciona uma melhor distribuição de calor por toda a superfície.

Fazendo uma análise dos resultados obtidos nos testes, pode-se perceber na Tabela 11 que o agente expensor HCFC 141b possui uma melhor adesão ao metal. Porém, ainda assim, percebe-se uma grande variação entre os pontos analisados.

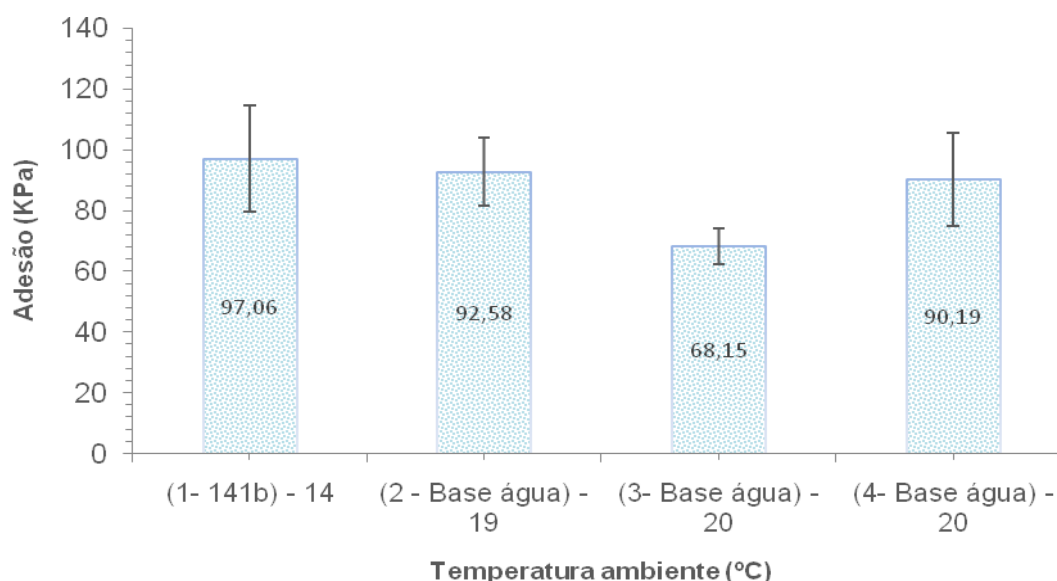
Tabela 11—Resultados médios de adesão do Teste 1

| Amostra | Produto | Adesão obtida (KPa) |
|-------------------|----------------|----------------------------|
| Gabinete 1 | HCFC 141b | 97,06± 17,60 |
| Gabinete 2 | Base água | 92,58± 11,20 |
| Gabinete 3 | Base água | 68,15± 5,84 |
| Gabinete 4 | Base água | 90,15± 15,30 |

Fonte: da autora (2018).

A Figura 19 mostra os resultados de adesão das diferentes amostras. Conforme Filho (2012), a temperatura possui uma grande influência nos resultados de adesão do PU, sendo possível avaliar este comportamento pelos resultados obtidos. Com isso, percebe-se que é preciso um controle de temperatura efetivo dos moldes, principalmente por um fator crítico que ocorre no período de inverno, onde as temperaturas ambiente são bem mais baixas.

Figura 19- Influência da temperatura ambiente na adesão do PU ao substrato



Fonte: da autora (2018).

No segundo teste realizado, procurou-se avaliar o desempenho da adesão com o aquecimento dos moldes e os resultados estão representados na Tabela 12. No total foram injetados 4 gabinetes, porém no segundo, não foi possível avaliar a adesão em decorrência de erros no momento do corte das amostras, segundo o laboratório da Dow Brasil, onde os testes físicos foram realizados.

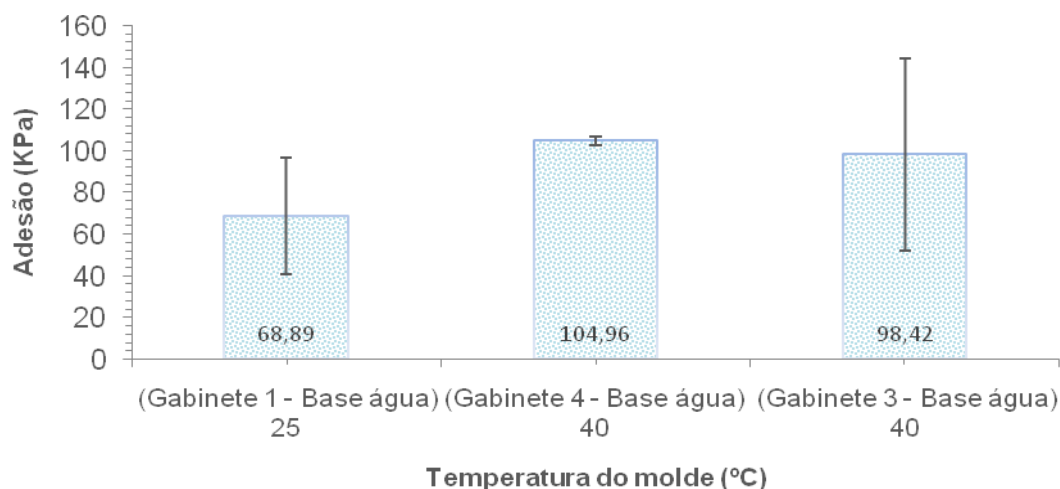
Tabela 12 – Resultados de adesão obtidas no Teste 2

| Amostra | Produto | Adesão obtida (Kpa) |
|-------------------|-----------|---------------------|
| Gabinete 1 | Base água | 68,89± 27,85 |
| Gabinete 3 | Base água | 98,42±2,12 |
| Gabinete 4 | Base água | 104,96± 46,30 |

Fonte: da autora (2018).

Na Figura 20 pode-se observar a relação da temperatura de aquecimento dos moldes com a adesão, e principalmente consegue-se perceber a grande variação no desvio padrão das amostras, corroborando com trabalho de Filho (2012) de que o sistema base água precisa de um aquecimento uniforme nos moldes para obtenção de resultados adequados de adesão.

Figura 20—Influência do aquecimento dos moldes na adesão do PU em amostras de gabinete usando o expensor base água



Fonte: da autora (2018).

Atualmente, o aquecimento realizado no molde utilizado no teste não é uniforme e nem suficiente. Outro fator importante, e que pode ter contribuído de certa forma para estes resultados abaixo do esperado nos testes 1 e 2 é o material que constitui o molde. Os resultados adequados de adesão para estes materiais seriam valores de aproximadamente 100 kPa. Segundo Filho (2012), o melhor material e que transfere calor mais uniformemente é o alumínio, porém não é o caso deste molde utilizado, que é confeccionado a base de aço inoxidável. Na Tabela 13 é possível visualizar a diferença nos resultados de adesão em diferentes pontos do Gabinete 3, que apresentou o maior desvio padrão.

Tabela 13- Pontos de adesão analisados no Gabinete 3

| Posição | Adesão (KPa) |
|---------|--------------|
| Teto | 72,31 |
| Fundo | 59,49 |
| Costas | 163,45 |

Fonte: da autora (2018).

5. CONCLUSÃO

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar a substituição do agente expensor HCFC 141b pelo sistema base água em espuma rígida de poliuretano em uma indústria de refrigeração do Vale do Rio Pardo, analisando o comportamento da espuma quanto às suas principais características.

Os resultados obtidos foram considerados satisfatórios, porém o sistema base água requer alguns investimentos na planta industrial, como melhorias no aquecimento e controle de temperatura, mantendo-a uniforme nos moldes de injeção de poliuretano. Ficou evidente, através desta análise, que este agente de expansão é crítico em baixas temperaturas, e desta forma, é indispensável um controle rigoroso deste parâmetro nos moldes para se obter uma melhora no desempenho do PU.

A principal característica de uma espuma rígida de poliuretano é sua baixa condutividade térmica, porém as formulação à base de água asseguram menos isolamento, além de os custos de funcionamento serem superiores ao sistema com agente de expansão HCFC 141b, uma vez que os moldes precisam ter resistências elétricas em todos os pontos, de modo a assegurar, além de um bom isolamento térmico, a boa aderência ao revestimento.

Outro fator importante é que o sistema base água leva a um aumento da quantidade de material a ser injetado, pois a viscosidade é bem elevada e é preciso através deste aumento, assegurar a estabilidade térmica da espuma e o total preenchimento de uma peça. Os resultados demonstraram falta de preenchimento onde foi injetada a massa padrão de trabalho do HCFC 141b, que é de 6,6 kg. Já nos gabinetes que levaram 7,3 kg de massa, houve o total preenchimento.

Com isso, percebe-se que o novo sistema de expansão de PU da empresa pode ser implantado, a fim de eliminar o uso do agente HCFC 141b, porém antes desta alteração no processo deverão ser revistos os moldes utilizados no procedimento de injeção. Através desta substituição, a empresa conseguirá consolidar o seu acordo junto ao PNUD e estará colaborando com o meio ambiente, eliminando assim o gás HCFC 141b, que afeta significativamente o aquecimento global.

6. REFERÊNCIAS

ALIMENA, Luiz Alberto de Moura. **Estudo comparativo do coeficiente de condutividade térmica de espuma rígida de poliuretano obtida por reciclagem mecânica e química.** Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia dos Materiais) – Pontífica Universidade Católica do Rio Grande do Sul – Porto Alegre, RS, outubro de 2009.

ALFREY, Turner; GURNEE, Edward F. **Polímeros Orgânicos.** 1ª ed., São Paulo, SP: Editora Blucher, 1971.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 1621:** Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Cellular Plastics. West Conshohocke, PA, 2016.

_____. **ASTM D 1623:** Standard Test Method for Tensile and Tensile Adhesion Properties of Rigid Cellular Plastics. West Conshohocke, PA, 2009.

AKCELRUD, Leni. **Fundamentos da ciência dos polímeros.** 1ª ed., Barueri, SP: Manoele, 2007.

ARANTES, Gustavo Mendonça; OLIVEIRA, Thales Henrique. **Estudo comparativo dos agentes de expansão HFC e HFO para determinar a viabilidade de seus usos na produção de espumas de poliuretano.** Trabalho de Conclusão (Bacharel em Engenharia Química)- Universidade de São Paulo- Lorena, SP, 2015.

ARAÚJO, Jorge Francisco de. **Estudos de propriedades mecânicas do polipropileno moldado por injeção em insertos de resinas.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná- Manaus, PR, 2010.

AYRES, Eliane. **Poliuretanos e nanocompósitos biodegradáveis derivados de dispersões aquosas projetados para aplicações biomédicas.** Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2006.

BAKIRI, Z.; NACEF, S. Effect of chemical modification and improvement of polyurethane formulation: Application of thermal insulation. **Russian Journal of Applied Chemistry**, vol. 90, p. 474-479, 2017.

BECKER, Daniela. **Blendas de PP/PU**: estudo do efeito do agente compatibilizante e reciclagem dos resíduos de PU. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina – Florianópolis, SC, 2002.

BOLSONI, Elisandra. **Estudo do Reaproveitamento e Reutilização das Espumas Rígidas de Poliuretano Pós-Consumo**. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais)- Universidade Federal do Paraná - Curitiba, PR, 2008.

CANGEMI, José Marcelo; SANTOS, Antonia Marli dos; NETO, Salvador Claro. Poliuretano: de travesseiros a preservativos, um polímero versátil. **Química Nova na Escola**. Vol. 31, nº 3, agosto 2009.

CASSENS, Beatriz Nascimento. **Modelagem do Processo de Formação de Poliuretano Rígido com Hidrofluorolefinas como Agente Expansor**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo- São Paulo, SP, 2018.

CHEMIN, Beatris Francisca. **Manual da Univates para trabalhos acadêmicos**: planejamento, elaboração e apresentação. 3. ed. Lajeado: Univates, 2015.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. **DIN EN 12939**:Thermal performance of building materials and products - Determination of thermal resistance by means of guarded hot plate and heat flow meter methods - Thick products of high and medium thermal resistance. German Version, 2000.

_____. **DIN ISSO 845**: Cellular plastics and rubbers — Determination of apparent density. German Version, 2009.

FENNER, Bruna R.; ZIMMERMANN, Matheus V.G.; SILVA, Michele P. da.; ZATTERA, Ademir J. Avaliação morfológica de espumas de poliuretano com diferentes densidades para utilização como adsorventes de óleo. **22ºCBECiMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. Natal, RN, 2016.

FERNANDES, André. Tecnologias e tendências para baús frigoríficos. **Poliuretano: tecnologia e aplicações**. N. 45, jun/jul 2011.

FILHO, Arlindo Mendonça da Silva. Agentes expansores ecológicos para espumas rígidas. **BASF, The Chemical Company**. São Paulo, dez/2012.

GASPARIN, Alexandre Luís. **Adesão metal-polímero**: dispositivos de medição e correlações físico-químicas. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Porto Alegre, RS, 2011.

HAGE, Elias Jr. Aspectos Históricos Sobre o Desenvolvimento da Ciência e da Tecnologia de Polímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. Abr/Jun, 1998.

IWAKIRI, Setsuo. Painéis de madeira reconstituída. Editora FUPEF. Curitiba, 2005.

KIPPER, Liane Mahlmann; CROSSETI, Geraldo Lopes; BECKER, Rafael Caetano. Estudo do aproveitamento do resíduo de espuma rígida de poliuretano no isolamento térmico de produtos de refrigeração – Na busca da manufatura sustentável. **In: 28th Encontro Nacional de Engenharia da Produção.** Rio de Janeiro. Trabalhos técnicos. Rio de Janeiro: ABEPRO, 2008.

LOPES, Elio; BECKER, Daniela. Influência do uso do poliálcool reciclado obtido pela glicólise na preparação da espuma rígida de poliuretano. **Revista Polímeros.** Vol 22, n. 2, 2012.

MANO, Eloisa Biasotto; MENDES, Luís Cláudio. **Introdução a Polímeros.** 2ª ed., São Paulo: Editora Blucher, 1999.

MACHADO, Aguinaldo Oliveira. **Desenvolvimento e caracterização de placas aglomeradas de resíduos de poliuretano skin, com diferentes retardantes de chama.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologias) – Universidade de Caxias do Sul – Caxias do Sul, RS, 2017.

MARTINS, Priscila Alves. **Uso de aditivos não tóxicos como retardantes de chama em ABS.** Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo – São Paulo, SP, 2013.

MODRO, Neilson Luiz Ribeiro; MODRO, Nelcimar Ribeiro; MODRO, Neilson Ribeiro; MARCHI, Vanderley Luiz. Utilização de resíduos de espuma de poliuretano rígido proveniente de indústria de refrigeração como elemento de enchimento de lajes nervuradas de concreto moldadas "in loco". **Revista Tecnológica:** edição especial ENTECA 2009, p. 49-55, 2009.

MOTTA, Bruno Cesar Silva. **Estudo do efeito do uso do poliálcool reciclado nas propriedades mecânicas da espuma rígida de poliuretano.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade de São Paulo – São Paulo, SP, 2011.

NUNES, Edilene de Cássia Dutra; LOPES, Fábio Renato Silva. **Polímeros:** conceitos, estrutura molecular, classificação e propriedades. 1ª ed., São Paulo: Érica, 2014.

OLIVEIRA, Maria Cleide Ribeiro de. **Compósitos de poliuretano de mamona e resíduo industrial para isolamento térmico e absorção sonora.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte – Natal, RN, 2010.

OLIVEIRA, Robson Morijo de. **Compósito de poliuretano elastomérico reforçado com fibra de juta: estudo das propriedades dinâmico-mecânicas e viscoelásticas.** Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos – Sorocaba, SP, 2013.

OLIVEIRA, Vitória Mariana Silva de. **Síntese e Caracterização de Dispersões Aquosas de Poliuretano.** Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia dos Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul- Porto Alegre, RS, 2008.

PACHECO, Marcos Fernando. **Síntese e caracterização de elastômeros microcelulares de poliuretano**. Dissertação (Mestrado em Materiais) – Universidade de Caxias do Sul – Caxias do Sul, RS, 2006.

PACKHAM, D.E. Handbook of adhesion. Adhesion. p. 16. 2ª Edição. Editora Chichester. Inglaterra: 2005.

RAMOS, Marta Susana Andrade. **Estudo de retardantes de chama, isentos de halegêneos, em espumas de poliuretano monocomponente**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto Superior de Engenharia de Lisboa – Lisboa, Portugal, novembro de 2015.

RODRIGUES, Mara Pagliuso. **Caracterização e utilização do resíduo de borracha de pneus inservíveis em compósitos aplicáveis na construção civil**. Tese (Doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental) – Universidade de São Paulo – São Paulo, SP, 2008.

SANTOS, Felipe Prado Alexandrino dos. **Caracterização de blocos flutuantes de espuma de poliuretano**. Trabalho de conclusão de curso (Bacharel em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Paraná – PR, 2016.

SEGURA, D. M.; NURSE, A. D.; MCCOURT, A.; PHELPS, R. Chemistry of polyurethane adhesives and sealants. **Adesives and Sealants: basic concepts and high tech bonding**. Versailles: Elsevier, 2005. Cap 3, p. 101-162.

SILVA, Rosana Vilarim Da. **Compósito de resina de poliuretano derivada de óleo de mamona e fibras vegetais**. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia dos Materiais) – Universidade de São Paulo – São Paulo, SP, 2003.

SOARES, Márcio Steinmetz. **Síntese e caracterização de espumas de poliuretano para imobilização de células íntegras e aplicação na síntese de biodiesel**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo – Lorena, SP, 2012.

STRONG, Brent. **Fundamentals of composites manufacturing: materials, methods and applications**. 2ª ed. Michigan: Society of Manufacturing Engineers, 2008.

SZYCHER, Michael. **Szycher's Handbook of polyurethanes**. 2ª ed. Estados Unidos: CRC Press, 2012.

SOARES, Márcio Steinmetz. **Síntese e Caracterização de Espumas de Poliuretano para Imobilização de Células Íntegras e Aplicação na Síntese de Biodiesel**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo- Lorena, São Paulo, 2012.

TOLENTINO, Nathalia Motta de Carvalho. **Processos Químicos Industriais: Matérias-primas, técnicas de produção e métodos de controle de corrosão**. 1ª ed., São Paulo: Érica, 2015.

VERONESE, Vinícius Bassanesi. **Relação Estrutura Propriedade de Espumas Rígidas de Poliuretano à Base de Óleos Vegetais**. Tese (Doutorado em Ciência

dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul- Porto Alegre, RS, 2009.

VILLAR, Walter Dias. **Química e Tecnologia dos Poliuretanos**. 3ª ed., São Paulo: Vilar Consultoria, 2001.



UNIVATES

R. Avelino Tallini, 171 | Bairro Universitário | Lajeado | RS | Brasil
CEP 95900.000 | Cx. Postal 155 | Fone: (51) 3714.7000
www.univates.br | 0800 7 07 08 09